

Europäisches
PatentamtEuropean
Patent OfficeOffice européen
des brevets

REC'D 11 JUN 2004

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterlagen stimmen mit der ursprünglich eingereichten Fassung der auf dem nächsten Blatt bezeichneten europäischen Patentanmeldung überein.

The attached documents are exact copies of the European patent application described on the following page, as originally filed.

Les documents fixés à cette attestation sont conformes à la version initialement déposée de la demande de brevet européen spécifiée à la page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

03009114.4

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 03009114.4
Demande no:

Anmelde tag:
Date of filing: 21.04.03
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Surface Specialties Austria GmbH
Bundesstrasse 175
8402 Werndorf
AUTRICHE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Alkydharz-Emulsion für Decklacke

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed /Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State>Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

C09D/

Am Anmelde tag benannte Vertragstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignés lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HU IE IT LU MC NL
PT RO SE SI SK TR LI

Alkydharzemulsionen für Decklacke

- 5 Die Erfindung betrifft Alkydharzemulsionen für Decklacke insbesondere mit einem erhöhten Feststoffgehalt sowie ein Verfahren zu deren Herstellung in einer gegebenenfalls auch lösungsmittel- und/oder neutralisationsmittelfreien Form.

In den letzten Jahren sind wasserverdünnbare Bindemittel für Lacke und andere Beschichtungs-
10 mittel in verschiedener Form im wesentlichen aus ökologischen Gründen entwickelt worden.
Die für höherwertige Anstrichmittel wie Decklacke auf Holz und Metall verwendeten wässrigen
Dispersionen von Alkydharzen, im Folgenden durchweg als "Alkydharzemulsionen"
bezeichnet, besitzen aus Gründen der Herstellung, der Stabilisierung oder ihrer weiteren
Verarbeitung einen Festkörper-Massenanteil von maximal 45 % und Anteile an organischen
15 Lösemitteln und/oder an flüchtigen Neutralisationsmitteln, wie Aminen und Ammoniak.

Diese Anteile können zwar, wie in der US 3,269,967 oder US 3,440,193 beschrieben, bei
Verwendung von Emulgatoren wie Alkylphenoläthoxylaten und Fettalkoholäthoxylaten
vermindert werden, doch werden durch diese niedermolekularen Stoffe, die im gehärteten Film
20 unverändert vorliegen, die Eigenschaften der gebildeten Filme wie Trocknung, Härte, Glanz,
Wasser- und Wetterfestigkeit negativ beeinflußt. Daher können diese Bindemittel nicht für
Decklacke verwendet werden.

In den österreichischen Patentschriften AT-B 325 742, 333 035 und 336 277 wird der Einsatz
25 von mit Polyäthylenglykol modifizierten Emulgatorharzen zur Emulgierung von Alkydharzen
beschrieben, wodurch die genannten Nachteile weitgehend vermieden werden sollen. Zur
Erzielung von stabilen Emulsionen benötigen diese Bindemittel aber neben einem höheren
Anteil an Emulgatorharz auch Neutralisationsmittel zur Stabilisierung sowie auch organische
Hilfslösungsmittel. Dadurch zeigen die mit solchen Bindemittelemulsionen erhaltenen Filme
30 ebenfalls Mängel in der Trocknung, Wasser- und Wetterfestigkeit.

Diese Nachteile konnten auch durch die Verwendung von ungesättigten Polyurethanen als

Emulgatoren, wie sie in dem Dokument DE-A 43 06 946 beschrieben sind, nicht behoben werden.

5 Die Verwendung von Alkoxypolyäthylenglykol (Polyäthylenglykolmonoalkyläther) zur Emulgierung führt nach der Lehre der US-A 3,457,206 ebenfalls nur in Verbindung mit der Neutralisation freier Carboxylgruppen mit Alkanolaminen oder Alkalihydroxiden zu wässrigen Alkydharzen, die sich für feststofffreie Anstrichmittel aber nicht eignen.

10 Nach der Lehre der WO-A 94/18260 können durch Verwendung von Alkoxypolyäthylenglykol auch ohne Neutralisation saurer Gruppen wasserlösliche Harze erhalten werden, die als Dispergiermittel oder Holzschutzmittel Verwendung finden. Diese Harze enthalten Methoxypolyäthylenglykol in leicht verseifbarer Form gebunden und können erst kurz vor der Anwendung mit Wasser verdünnt werden. Sie eignen sich als Alleinbindemittel nicht für 15 wetterfeste, glänzende Beschichtungen, wie man sie von Alkydharzdecklacken erwartet.

15 In der EP-A 1 092 742 wurde beschrieben, daß man feststofffreie, wässrige Emulsionen von Alkydharzen ohne zusätzliche Neutralisation und Lösemittel erhält, wenn die Herstellung der Emulsionen durch Verwendung von besonders aufgebauten Emulgatorharzen auf der Basis einer Polyhydroxylkomponente aus der Klasse der Zuckeralkohole, die zu einem Ringschluß durch 20 Dehydratisierung befähigt sind, einem Alkoxypolyäthylenglykol und von Mono- und Dicarbonsäuren bzw. deren Anhydriden erfolgt. Durch den speziellen Aufbau des Emulgatorharzes und ausschließliche Verwendung von cycloaliphatischen Dicarbonsäuren wird eine ausreichend hohe Verseifungsbeständigkeit der wässrigen Lösung und eine Verträglichkeit mit den zu emulgierenden Alkydharzen erreicht, die es erlauben, lösungsmittelfreie Alkydharze in 25 Form ihrer Schmelze zu emulgieren. Die nach diesem Verfahren hergestellten Alkydharzemulsionen können aber nur bedingt für hochglänzende und gilbungsarme pigmentierte Decklacke verwendet werden, weil das verwendete Emulgierharz Glanzhaltung und Gilbung des Lackes unter Bewitterungsbedingungen ungünstig beeinflußt.

30 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß man feststofffreie, wässrige Emulsionen von Alkydharzen ohne zusätzliche Neutralisation und ohne Zusatz von Lösungsmitteln erhält, wenn

die Herstellung der Emulsionen durch Verwendung von neuen, besonders aufgebauten Emulgierharzen und bei bestimmten Verfahrensbedingungen erfolgt.

Die vorliegende Erfindung betrifft demgemäß Alkydharzemulsionen für Decklacke enthaltend
5 ein nicht wasserlösliches Alkydharz A und ein als Emulgierharz verwendetes wasserlösliches
Alkydharz B, das ein Veresterungsprodukt ist aus einem Alkydharz Ba, das mit dem zu
emulgierenden Alkydharz A mindestens in einem Massenverhältnis-Bereich von Ba zu A von
2 : 98 bis 50 : 50 homogen mischbar ist, und einem Addukt Bb aus einem C₁-C₄-Alkoxypropoly-
äthylenglykol Bba und einem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid Bbb in einem Stoff-
10 mengenverhältnis von Bba zu Bbb von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren, bei dem

- im ersten Schritt Massenanteile von
15 70 % bis 95 % eines C₁-C₄-Alkoxypropolyäthylenglykols Bba mit einer gewichtsmittleren
molaren Masse M_w von 500 g/mol bis 4000g/mol, und
5 % bis 30 % eines cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids Bbb in einem Stoff-
mengenverhältnis von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol gemischt werden,
und in Gegenwart eines Katalysators unter Öffnung des Säureanhydrids zu einem
Addukt Bb umgesetzt werden,
- im zweiten Schritt ein Massenanteil von 40 bis 75 % des Addukts Bb mit einem
Massenanteil von 25 bis 60 % des Alkydharzes Ba verestert wird, wobei die Summe der
genannten Massenanteile in der Reaktionsmischung 100 % ergibt, unter Bildung eines
Alkydharzes B,
- im dritten Schritt das Alkydharz B mit Wasser gemischt wird, wobei in der Mischung
25 ein Massenanteil des Alkydharzes von 30 bis 60 % vorliegt, und die Mischung eine
dynamische Viskosität, gemessen bei 23 °C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹, von
5 Pa·s bis 50 Pa·s aufweist, und
- im vierten Schritt das Alkydharz A mit der Mischung von Wasser und dem Alkydharz
B aus dem dritten Schritt bei einer Temperatur unter 100 °C gemischt und die
30 resultierende Alkydharzemulsion durch Zugabe von Wasser auf einen Festkörper-
Massenanteil von 40 % bis 75 % und einer dynamischen Viskosität von 200 mPa·s bis

3000 mPa·s verdünnt wird.

Schließlich betrifft die vorliegende Erfindung auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Alkydharzemulsionen zur Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken oder Lasuren, 5 insbesondere als Bindemittel zur Beschichtung von Substraten ausgewählt aus Textilien, mineralischen Materialien, Metallen und Holz.

Unter "homogen mischbar" oder "verträglich" wird hier ein System aus mindestens zwei Komponenten verstanden, das im gesamten betrachteten Zusammensetzungsbereich einphasig 10 ist. Unter "wasserlöslich" wird hier ein Stoff verstanden, der mit Wasser eine einphasige flüssige Mischung bildet, in der mindestens ein Massenanteil von 5 % des gelösten Stoffes enthalten sind. Stoffe, auf die diese Bedingung nicht zutrifft, werden als "wasserunlöslich" bezeichnet.

15 Geeignete Alkydharze A sind mit natürlichen Fetten, Ölen und/oder synthetischen Fettsäuren modifizierte Polyesterharze, hergestellt durch Veresterung mehrwertiger Alkohole, von denen einer mindestens dreiwertig sein muß, mit mehrbasischen Carbonsäuren sowie den genannten Fetten, Ölen und/oder Fettsäuren.

20 Zu den bevorzugten Alkydharzen A zählen kurz-, mittel- oder langölige Alkydharze mit einem Ölgehalt (Massenanteil von Ölen in der Mischung der Ausgangsprodukte) von 25 % bis 75 %, die gegebenenfalls in bekannter Weise, z.B. durch Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Harzsäuren, wie sie zum Beispiel im Kolophonium vorliegen, oder verzweigte Carbonsäuren wie z.B. 2-Äthylhexansäure, Isononansäure und Versaticsäure, oder 25 Hartharze, wie Kolophoniumharze oder Phenolharze oder durch den Einbau von Urethangruppen modifiziert sein können. Selbstverständlich können auch Gemische dieser Harze zum Einsatz kommen, sofern sie in dem vorgesehenen Bereich der Zusammensetzung homogen mischbar sind.

30 Für oxidativ trocknende Alkydharze werden ungesättigte Fettsäuren oder Öle mit einer Jodzahl von mindestens 100 cg/g, vorzugsweise von 120 cg/g bis 200 cg/g bevorzugt, wobei isolierte

und konjugierte Doppelbindungen vorliegen können. Sie werden beispielsweise aus pflanzlichen Quellen wie Sojaöl, Fischöl, Sonnenblumenöl, Leinöl, Safloröl und Baumwollsaatöl gewonnen oder entstammen der Tallöldestillation. Fettsäuren mit konjugierten Doppelbindungen werden durch katalytische Isomerisierung von natürlichen Fettsäuren oder aus dehydratisiertem Rizinusöl gewonnen. Konjugiertes Öl wird bevorzugt durch Dehydratisierung von Rizinusöl erhalten.

Die Jodzahl ist gemäß DIN 53 241-1 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_J an Jod, die unter Entfärbung an die olefinischen Doppelbindungen einer zu untersuchenden Probe addiert wird, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "g/(100 g)" oder "cg/g".

Daneben können teilweise oder vollständig auch gesättigte Öle oder gesättigte Fettsäuren mit 10 bis 22 Kohlenstoffatomen verwendet werden, sofern eine oxidative Trocknung des erhaltenen Harzes nicht beeinträchtigt wird.

Der Aufbau und die Herstellung dieser Harze sind dem Fachmann bekannt und in der einschlägigen Fachliteratur beschrieben. Die Harze werden vorteilhafterweise unverdünnt (in ihrer 100 %igen Form) eingesetzt.

Die Alkydharze Ba sind bevorzugt mit den Alkydharzen A identisch oder enthalten ebenfalls bevorzugt die gleichen Stoffe als Ausgangsprodukte, wobei sich die Zusammensetzung nur quantitativ, nicht jedoch qualitativ unterscheidet (also nur die Menge, nicht jedoch die Art der Zusammensetzung). Erfindungsgemäß ist es erforderlich, daß sie mit den Alkydharzen A homogen mischbar sind zumindest in dem Bereich der Zusammensetzungen von Massenanteilen von 2 % bis 50 % des Harzes Ba in der Mischung mit dem Alkydharz A. Bevorzugt weist das Alkydharz Ba eine Hydroxylzahl von mindestens 30 mg/g auf.

Die Hydroxylzahl ist gemäß DIN EN ISO 4629 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die genausoviel Hydroxylgruppen aufweist wie eine zu untersuchende Probe, und der Masse m_B dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei

Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Das C₁-C₄- Alkoxypolyäthylenglykol Bba ist ein einseitig veräthertes Polyäthylenglykol mit einer gewichtsmittleren molaren Masse von ca. 500 g/mol bis ca. 4000 g/mol, bevorzugt von 5 750 g/mol bis 3800 g/mol, und insbesondere von 900 g/mol bis 2500 g/mol. Der Verätherungsalkohol ist ausgewählt aus den linearen und verzweigten aliphatischen Alkoholen mit einem bis vier Kohlenstoffatomen, also Methanol, Äthanol, n- und iso-Propanol und n-, sek., iso- und tert.-Butanol. Bevorzugt sind die mit Methanol einfach verätherten Polyäthylenglykole.

- 10 Die cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydride Bbb sind insbesondere Hexahydrophthal-säureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid und ihre Alkylderivate wie z.B. Methyltetra-hydrophthalsäureanhydrid. Überraschenderweise haben sich Bernsteinsäure- und Maleinsäure-anhydrid nicht bewährt, sie ergeben wie Phthalsäureanhydrid eine höhere Verseifungsrate und eine schlechtere Stabilität der Alkydharzemulsionen.
- 15 Die Komponenten Bba und Bbb werden in einem Stoffmengenverhältnis von Bba zu Bbb von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol eingesetzt, bevorzugt ist dies Verhältnis 0,97 : 1,03 bis 1,03 : 0,97, und insbesondere 0,99 : 1,01 bis 1,01 : 0,99.
- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren werden im ersten Schritt Massenanteile von 70 % bis 95 %, bevorzugt 75 % bis 94 %, und insbesondere 80 % bis 93 % des Alkoxypolyäthylene-glykols Bba mit 5 % bis 30 %, bevorzugt 6 % bis 25 %, und insbesondere 7 % bis 20 % des Dicarbonsäureanhydrids Bbb in einem Stoffmengenverhältnis von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol gemischt, und in Gegenwart eines Katalysators unter Öffnung des Säure-anhydrids zu einem Addukt Bb umgesetzt. Je nach den molaren Massen der Komponenten Bba und Bbb stellt sich ein Stoffmengenverhältnis ein, das bevorzugt 0,97 : 1,03 bis 1,03 : 0,97, und insbesondere 0,99 : 1,01 bis 1,01 : 0,99 beträgt. Dabei wird zunächst eine Mischung der genannten Komponenten hergestellt und diese dann bevorzugt unter Zusatz eines Katalysators, insbesondere eines tertiären Amins, auf eine Temperatur von 100 °C bis 180 °C, bevorzugt 25 120 °C bis 170 °C und insbesondere 130 °C bis 160 °C erhitzt. Die Umsetzung wird solange vorgenommen, bis in regelmäßigen Abständen entnommene Proben keine Änderung der
- 30

Säurezahl der Reaktionsmischung mehr zeigen.

Die Säurezahl ist gemäß DIN EN ISO 3682 definiert als der Quotient derjenigen Masse m_{KOH} an Kaliumhydroxid, die erforderlich ist, um eine zu untersuchende Probe zu neutralisieren, und der 5 Masse m_b dieser Probe (Masse des Feststoffes in der Probe bei Lösungen oder Dispersionen); ihre übliche Einheit ist "mg/g".

Im zweiten Schritt wird ein Massenanteil von 40 % bis 75 %, bevorzugt 42 % bis 70 %, insbesondere 45 % bis 65 % des Addukts Bb mit einem Massenanteil von 25 % bis 60 %, 10 bevorzugt 30 % bis 58 %, insbesondere 35 % bis 55 %, des Alkydharzes Ba verestert, wobei die Summe der genannten Massenanteile in der Reaktionsmischung 100 % ergibt, unter Bildung eines Alkydharzes B. Diese Umsetzung wird bevorzugt anschließend an die Bildung des Addukts Bb in demselben Reaktionsgefäß vorgenommen. Die Veresterung erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur von ca. 180 °C bis ca. 260 °C, bevorzugt ca. 200 bis ca. 240 °C, und 15 bevorzugt in Gegenwart von Schleppmittel wie Xylol unter azeotroper Destillation und Rückführung des Schleppmittels. Die Veresterung wird solange fortgesetzt, bis eine dann entnommene Probe eine Säurezahl von maximal 3 mg/g aufweist.

Nach Abkühlen der Reaktionsmischung wird im dritten Schritt das erhaltene Alkydharz B mit 20 Wasser gemischt, wobei in der Mischung ein Massenanteil des Alkydharzes von 30 % bis 60 % vorliegt, und die Mischung eine dynamische Viskosität, gemessen bei 23 °C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹, von 5 Pa·s bis 50 Pa·s aufweist.

Im dritten Schritt kann das Alkydharz B während der Veresterung gegebenenfalls mit 25 Monocarbonsäuren wie Benzoesäure, tert.-Butylbenzoesäure, Harzsäuren, wie sie im Kolophonium vorliegen, oder verzweigten Carbonsäuren wie z.B. 2-Äthylhexansäure, Isononansäure oder Versatricsäure modifiziert werden.

Im vierten Schritt wird das Alkydharz A in die Mischung von Wasser und dem Alkydharz B aus 30 dem dritten Schritt bei einer Temperatur unter 100 °C eingebracht, und die resultierende Alkydharzemulsion durch Zugabe von Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 40 % bis

75 % und einer dynamischen Viskosität von 200 mPa·s bis 3000 mPa·s verdünnt.

Die Komponenten A und B werden in einem Verhältnis von 70 % bis 95 %, bevorzugt 75 % bis 93 %, und insbesondere 80 % bis 91 % der Komponente A und 5 % bis 30 %, bevorzugt 7 bis 25 %, und insbesondere 9 % bis 20 % der Komponente B, jeweils bezogen auf die Masse des Feststoffs, bei einer Temperatur bis ca. 100 °C gemischt. Nach gründlicher Homogenisierung kann die so erhaltene Emulsion auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt werden, wobei sie bei Zugabe einer weiteren Menge von Wasser einen gleichmäßigen Viskositätsabfall zeigt.

10 Beim erfindungsgemäßen Verfahren können als Komponente A auch aufgeschmolzene Festharze mit einer Temperatur bis zu 120 °C zur kalten, wäßrigen Lösung des Emulgatorharzes B zugegeben werden, sodaß eine Mischtemperatur von maximal 100 °C erreicht wird. Auch die Zugabe der wäßrigen Emulgierharzlösung zum aufgeschmolzenen Festharz A ist möglich, sofern dadurch eine Mischtemperatur von 100 °C nicht überschritten wird.

15 Während der Mischung der Komponenten A und der wäßrigen Lösung von B bildet sich sofort eine Öl-in-Wasser-Emulsion, wodurch bereits nach kurzer Homogenisierung die erhaltene Emulsion auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt werden kann. Somit treten auch nicht die in herkömmlichen Verfahren - bei welchen ein Emulgator bzw. Emulgatorharz mit dem zu emulgierenden Harz vor der Wasserzugabe gemischt werden - beobachteten Viskositätsmaxima oder Gelzustände auf, welche eine Homogenisierung verhindern oder zumindest erschweren können. Auch neigen die bekannten Emulgatorharze und die einfach aufgebauten Emulgatoren wie Fettalkoholäthoxylate und äthoxylierte Sorbitanester bei der Herstellung der benötigten wäßrigen Emulgierlösung schon bei niedrigem Feststoffanteil zur Gelbildung, wodurch eine 20 Mischung der Emulgatorlösung mit dem wasserunlöslichen Alkydharz A und dessen Emulgierung so wie dem erfindungsgemäßen Verfahren nicht gelingt.

25 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen wasserlöslichen Alkydharze B und des beschriebenen Verfahrens können unterschiedliche als Bindemittel für Beschichtungsmaterialien dienende 30 wasserunlösliche Alkydharze A in stabile und für die weitere Verarbeitung bzw. Anwendung geeignete wäßrige Emulsionen übergeführt werden.

Erfindungsgemäß ist es weiter bevorzugt, die Säurezahl der Alkydharze A und/oder Ba vor der weiteren Verarbeitung durch Reaktion mit einem Monoepoxid wie Versatichsäureglycidylester auf maximal 5 mg/g, bevorzugt auf bis zu 3 mg/g zu reduzieren.

- 5 Das als Komponente B verwendete wasserlösliche Alkydharz dient als Emulgierharz in Form seiner wässrigen Lösung mit einem Festkörper-Massenanteil von 30 % bis 60 % und einer dynamischen Viskosität von 5 bis 50 Pa·s. Der pH-Wert dieser Lösung dieses Alkydharzes beträgt 3 bis 5, hat aber bei den erfundungsgemäßen Produkten nur geringen Einfluß auf die Stabilität der erzielten Emulsion. Diese Lösungen des Alkydharzes B zeichnen sich durch eine
10 konstante Viskosität und nur geringem Anstieg der Säurezahl während einer Lagerung von vier Wochen bei 40 °C aus.

Bei der Veresterung des Addukts Bb aus dem Alkoxypropylenglykol Bba und dem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid Bbb mit einem, dem zu emulgierenden Alkydharz
15 A gleichartigem oder mit ihm bevorzugt in jedem Verhältnis verträglichen Alkydharzes Ba mit einer Hydroxylzahl von bevorzugt mindestens 30 mg/g entsteht ein Emulgierharz, mit dessen Hilfe überraschenderweise Alkydharzemulsionen für hochglänzende, pigmentierte Decklacke erzielt werden.

- 20 Die erfundungsgemäß hergestellten Emulsionen können je nach Art des emulgierten Alkydharzes als Bindemittel für Lacke, die auch mit (an)organischen Pigmenten und Füllstoffen pigmentiert sein können, sowie für Beschichtungsmittel von Textilien oder mineralischen Materialien u.ä. eingesetzt werden. Auf dem Anstrichsektor lassen sich auf Basis der erfundungsgemäßen Emulsionen Klarlacke, Lasuren, Grundierungen und Decklacke
25 formulieren.

Für die Beschichtung von Werkstücken aus Eisen oder Stahl werden die Emulsionen vorzugsweise mit einem pH-Wert von über 7 eingesetzt, um die bei der Verwendung von sauren wässrigen Lacksystemen auftretende Flugrostbildung zu vermeiden. Die Einstellung des pH-Wertes mit Alkali- oder Erdalkalihydroxiden kann in jeder Phase des Verfahrens erfolgen, auf
30 die Stabilität der Emulsion hat sie keinen Einfluß.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

In den nachfolgenden Beispielen bedeuten ebenso wie im vorhergehenden Text alle Angaben mit der Einheit "%" Massenanteile (Quotient der Masse des betreffenden Stoffes und der Masse der Mischung), soweit nicht anders angegeben. Konzentrationsangaben in "%" sind Massenanteile des gelösten Stoffes in der Lösung (Masse des gelösten Stoffes, dividiert durch die Masse der Lösung). Die Messungen der Viskosität wurden gemäß DIN ISO 3219 bei 23 °C und einer Scherrate von 25 s⁻¹ durchgeführt. Die Bestimmung des Festkörper-Massenanteil erfolgte nach DIN 55671 bei einer Temperatur von 120 °C und einer Verweildauer im Umluftofen von 5 Minuten.

Beispiele

In den Beispielen wurden folgende Produkte eingesetzt:

15

Komponente A

Als Komponente A wurden handelsübliche Alkydharze in lösungsmittelfreier Form eingesetzt. In Tabelle 1 sind ihre Beschreibung und Kennwerte zusammengefaßt.

Tabelle 1 Zusammensetzungen der Alkydharze (Massenanteile in der Reaktionsmischung,
bezogen auf die Masse des Harzes in cg/g)

| Alkydharz A und Ba | A1 | A2 | A3 |
|--------------------------|---------|-----|------|
| Sonnenblumenölfettsäure | 40 | | |
| Tallölfettsäure | | 47 | |
| Sojaöl | | | 62 |
| Benzoësäure | 18 | | |
| p-tert.-Butylbenzoësäure | | 12 | |
| Phthalsäureanhydrid | 25 | 24 | 24,5 |
| Pentaerythrit | 25 | 24 | 16 |
| Ausbeute | in g | 100 | 100 |
| Säurezahl | in mg/g | < 5 | < 5 |
| OH-Zahl | in mg/g | 70 | 80 |

Komponente B

Als Alkydharze Ba für Komponente B wurden die gleichen Alkydharze wie für A in lösungsmittelfreier Form eingesetzt. In Tabelle 1 sind ihre Beschreibung und Kennwerte zusammengefaßt.

Beispiel 1 Addukte Bb

In einem üblichen Kunsthärzreaktor wurden die in Tabelle 2 angegebenen Massen an Methoxypolyäthenglykolen (die Typ-Angabe ist die gewichtsmittlere molare Masse des Monoäthers in g/mol) und Tetrahydropthalsäureanhydrid unter Zusatz eines Massenanteils von 0,1 % Triäthylamin als Katalysator auf 150 °C erhitzt. Diese Temperatur wurde gehalten, bis eine konstante Säurezahl laut Tabelle 2 erreicht wurde.

Tabelle 2 Massenanteil der Reaktanden in cg/g

| | Addukt Bb | Bb1 | Bb2 |
|----|-------------------------------|------|------|
| 5 | Methoxypolyäthylenglykol 2000 | 92,9 | |
| | Methoxypolyäthylenglykol 1000 | | 86,8 |
| | Tetrahydrophthalsäureanhydrid | 7,1 | 13,2 |
| 10 | Säurezahl in mg/g | 26,5 | 49,0 |

Beispiel 2 Emulgatorharze B

Im gleichen Kunstharzreaktor wurden die in Tabelle 3 genannten Alkydharze mit den Addukten Bb1 und Bb2 aus Beispiel 1 auf 220 °C erhitzt und 10 % der Masse der Reaktionsmischung an Xylol zugegeben. Nach einer Azeotropdestillation bei 230 °C mit Xylol als Kreislaufmittel und anschließender Destillation unter verminderter Druck zur Entfernung des Kreislaufmittels wurden lösungsmittelfreie Produkte mit einer Säurezahl von weniger als 3 mg/g und einer dynamischen Viskosität (mit Wasser auf 50% verdünnt, DIN EN ISO 3219, gemessen bei 23 °C), von 5 bis 25 Pa·s, wie in Tabelle 3 angegeben, erhalten. Nach einer Lagerung bei 40 °C während 2 Wochen blieb die Viskosität der Lösungen praktisch unverändert.

Tabelle 3 Herstellung der Emulgatorharze (eingesetzte Massen in g, Bezeichnung der eingesetzten Reaktanden)

| | Emulgatorharz | B1 | B2 | B3 | B4 |
|----|------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | Alkydharz | 40,9 (A1) | 40,9 (A2) | 40,9 (A3) | 40,2 (A3) |
| | Addukt | 64,4 (Bb1) | 64,4 (Bb1) | 64,4 (Bb1) | 55,8 (Bb2) |
| 25 | Ausbeute in g | 100 | 100 | 100 | 100 |
| | Säurezahl in mg/g | 1,5 | 2,3 | 1,8 | 1,0 |
| 30 | Dyn. Viskosität, in mPa·s | 9500 | 15000 | 25000 | 5000 |

Beispiel 3 (Vergleichsbeispiel: Emulgatorharz auf der Basis von Phthalsäureanhydrid)

56 kg Tallölfetsäure, 41 kg Pentaerythrit, 64 kg Phthalsäureanhydrid, und 0,2 kg Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator wurden auf 180 °C erhitzt und 330 kg Methoxypolyäthylenglykol mit
5 einer gewichtsmittleren molaren Masse von 2000 g/mol zugegeben und weiter auf 230 °C geheizt. Nach einer Azeotropdestillation bei 230 °C mit Xylol als Kreislaufmittel und anschließender Destillation unter verminderter Druck zur Entfernung des Kreislaufmittels wurden 500 kg eines lösungsmittelfreien Produkts mit einer Säurezahl von 3 mg/g und einer dynamischen Viskosität (mit Wasser auf 50 % verdünnt, 23 °C) von 3600 mPa·s erhalten. Nach
10 einer Lagerung bei 40 °C während 2 Wochen war die Viskosität der Lösung auf 820 mPa·s abgefallen und die Säurezahl auf 6,6 mg/g angestiegen. Die frische Lösung war zwar als Emulgierharzkomponente für die Alkydharze A1, A2 und A3 geeignet, doch wurde eine erheblich geringere Lagerstabilität der daraus hergestellten Alkydharzemulsionen erreicht. So wurde bereits bei einer Lagerung von 1 Woche bei Raumtemperatur ein Ansteigen der
15 Säurezahl und Absetzen der Emulsion beobachtet.

Beispiel 4

Die erfindungsgemäße Herstellung der Emulsionen erfolgte in den in Tabelle 4 angegebenen Mengenverhältnissen. In einem üblichen Kunstharzreaktor mit Ankerrührwerk wurde die Komponente B aus Beispiel 2 vorgelegt und die auf 80 °C vorgewärmte Komponente A innerhalb von 2 Stunden unter Rühren zugegeben.
20

Nach weiterer einstündiger Homogenisierung wurde durch langsame Zugabe von Wasser auf den gewünschten Feststoffgehalt verdünnt und auf 30 °C abgekühlt.
25

Tabelle 4 Herstellung der Alkydharzemulsionen (eingesetzte Massen in g, Bezeichnung der verwendeten Harze)

| Alkydharzemulsion | 4-1 | 4-2 | 4-3 | 4-4 |
|--------------------------------|----------|----------|------------|------------|
| Alkydharz A | 89 (A1) | 89 (A2) | 88 (A3) | 88 (A3) |
| Emulgatorharz B | 11 B1 | 11 B2 | 12 B3 | 12 B4 |
| entionisiertes Wasser | 66,7 | 66,7 | 66,7 | 66,7 |
| dynamische Viskosität in mPa·s | 800 | 1100 | 180 | 80 |
| Festkörper-Massenanteil in % | 60 | 60 | 60 | 60 |
| Anwendung | Decklack | Decklack | Bautenlack | Bautenlack |

Eine allfällige Einstellung des pH-Wertes auf ca. 7 erfolgte durch Zugabe von kleinen Mengen einer 5 %igen Lithiumhydroxidlösung.

Tabelle 4 enthält auch Angaben über die Anwendung der Emulsionen. Diese sind dem Fachmann geläufig und richten sich nach den Empfehlungen der Harzhersteller.

So wurden die oxidativ trocknenden Systeme mit Kobalt-Zirkon-Kombinationstrocknern (6 % Co- und 9 % Zr-Metallgehalt) versetzt und die Trocknung und Filmbeschaffenheit im Vergleich zueinander beurteilt.

Alle Emulsionen ergaben Filme, welche einem lösemittelhaltigen System in Trocknungseigenschaften und Filmbeschaffenheit entsprachen. Die Stabilität der Emulsionen wurde durch Lagerung bei 40 °C und 50 °C sowie 3 Gefrier-Tau-Zyklen bestimmt. Alle erfindungsgemäßen Emulsionen waren nach 240 Stunden (50 °C) bzw. nach 600 Stunden (40 °C) noch in Ordnung. Nach 3 Gefrier-Tau-Zyklen zeigten sich keine signifikanten Veränderungen der Emulsionen.

Beispiel 5 Herstellung von wasserverdünnbaren Lacken

Aus den Alkydharzemulsionen der Beispiele 4-1 bis 4-4 wurden in nachfolgender Weise Weißlacke unter Verwendung geeigneter Pigmentpasten in folgender Formulierung (Angaben für 100 g Lack) hergestellt:

53,0 g Alkydharzemulsion (Beispiel 4-1 bis 4-4, 60 %ig)

0,50 g Sikkativkombination (6 % Co, 9 % Zirkon, gelöst in Testbenzin)

0,20 g Verlaufs-/ Antikrateradditiv (Acrylpolymer)

0,20 g Entschäumer (Mineralölbasis)

5 0,80 g Rheologie-Additiv (Polyurethanverdicker)

36,4 g Pigmentpaste (siehe unten)

8,90 g entionisiertes Wasser

10 Das Bindemittel wurde vorgelegt, anschließend die Pigmentpaste und die Additive langsam und portionsweise eingerührt, und zum Schluß mit Wasser auf die gewünschte Viskosität eingestellt.

Pigmentpaste (Zusammensetzung von 100 g der Pigmentpaste):

17,4 g entionisiertes Wasser

3,6 g Dispergiermittel (nichtionisches Polymer)

15 1,7 g Propylenglykol

0,8 g Verlauf- und Benetzungsmittel (Acrylpolymer)

1,9 g Entschäumer (Wachsemulsion)

69,3 g Titandioxid (Rutiltyp, 94 % TiO₂, Dichte 4,0 g/cm³)

5,3 g Rheologieadditiv (Polyurethanverdicker)

20

Die Bestandteile wurden in der angegebenen Reihenfolge eingerührt und anschließend ca. dreißig Minuten in einer Perlmühle dispergiert.

25 Die Lacke wiesen einen Festkörper-Massenanteil von ca. 57 % auf, und hatten eine Viskosität gemäß ASTM D 4287-88 bei einer Scherrate von 10000 s⁻¹ und 23 °C von ca. 200 mPa·s, die Viskosität gemäß ASTM D 562 bei 23 °C in "Krebseinheiten" betrug ca. 88 KU. Das Verhältnis der Massen von Pigment und Bindemittel betrug ca. 0,8 : 1, der pH-Wert gemäß DIN 53785 bei 23 °C, 10 %ige wäßrige Verdünnung betrug ca. 7,0.

30 Die Klebfreizeit, gemessen an einer Beschichtung mit 152 µm Aufziehpalt, bei Raumtemperatur (20 °C) war ca. 3 Stunden

Die Lacke wurden auf vorgrundierte Bleche aufgetragen und nach einer Lufttrocknung von ca. 24 Stunden bei Raumtemperatur unter anderem auf Glanz und Glanzschleier beurteilt. Die mit den erfindungsgemäß hergestellten Alkydharzemulsionen formulierten Lacke zeigen einen sehr guten Glanz, bei einem Meßwinkel von 20° wurden Glanzwerte größer als 90 % erreicht. Nach 5 1 Monat Lagerung der beschichteten Bleche bei Raumtemperatur wurde ein durchschnittlicher Glanzabfall von weniger als 5 % gefunden. Bei Dunkellagerung von beschichteten Blechen im Vergleich zu entsprechenden, in Lösungsmitteln gelösten Alkydharzen trat während 3 Monaten Lagerzeit keine stärkere Dunkelgilbung auf, während Lacke auf der Basis von mit Amin neutralisierten sauren Alkydharzen eine signifikant stärkere Dunkelgilbung aufwiesen.

10

Neben Weißlacken wurden auch Buntlacke und Klarlacke nach einer der angegebenen Rezeptur ähnlichen Formulierung oder in Kombination mit Acrylharzdispersionen hergestellt. Diese zeichneten sich durch guten Verlauf und hohe Fülligkeit des Lackes aus.

15

Patentansprüche

- 5 1. Alkydharzemulsionen für Decklacke enthaltend ein nicht wasserlösliches Alkydharz A und ein als Emulgierharz verwendetes wasserlösliches Alkydharzes B, das ein Veresterungsprodukt ist aus einem Alkydharz Ba, das mit dem zu emulgierenden Alkydharz A mindestens in einem Massenverhältnis-Bereich von Ba zu A von 2 : 98 bis 50 : 50 homogen mischbar ist, und einem Addukt Bb aus einem C₁-C₄- Alkoxypolyäthylenglykol Bba und einem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid Bbb in einem Stoffmengenverhältnis von Bba zu Bbb von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol.
- 10 2. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie in ihrem Feststoffanteil einen Massenanteil von 15 70 % bis 95 % des nicht wasserlöslichen Alkydharzes A und 5 % bis 30 % des als Emulgierharz verwendeten wasserlöslichen Alkydharzes B enthalten.
- 20 3. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz B ein Veresterungsprodukt ist aus Massenanteilen von 25 % bis 60 % des Alkydharzes Ba und 40 % bis 75 % des Addukts Bb.
- 25 4. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Alkydharz A einen Ölgehalt von 25 % bis 75 % und eine Säurezahl von bis zu 20 mg/g aufweist.
5. Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Säurezahl des Alkydharzes B maximal 3 mg/g beträgt.

6. Verfahren zur Herstellung von Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

- 5 - im ersten Schritt Massenanteile von
70 % bis 95 % eines C₁-C₄-Alkoxypropolyäthylenglykols Bba mit einer gewichtsmittleren molaren Masse M_w von 500 g/mol bis 4000g/mol, und
5 % bis 30 % eines cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrids Bbb in einem Stoffmengenverhältnis von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol gemischt werden, und in Gegenwart eines Katalysators unter Öffnung des Säureanhydrids zu einem Addukt Bb umgesetzt werden,
- 10 - im zweiten Schritt ein Massenanteil von 40 bis 75 % des Addukts Bb mit einem Massenanteil von 25 bis 60 % des Alkydharzes Ba verestert wird, wobei die Summe der genannten Massenanteile in der Reaktionsmischung 100 % ergibt, unter Bildung eines Alkydharzes B,
15 - im dritten Schritt das Alkydharz B mit Wasser gemischt wird, wobei in der Mischung ein Massenanteil des Alkydharzes von 30 bis 60 % vorliegt, und die Mischung eine dynamische Viskosität, gemessen bei 23 °C und einem Schergefälle von 100 s⁻¹, von 5 Pa·s bis 50 Pa·s aufweist, und
20 - im vierten Schritt das Alkydharz A mit der Mischung von Wasser und dem Alkydharz B aus dem dritten Schritt bei einer Temperatur unter 100 °C mischt und die resultierende Alkydharzemulsion durch Zugabe von Wasser auf einen Festkörper-Massenanteil von 40 % bis 75 % und einer dynamischen Viskosität von 200 mPa·s bis 3000 mPa·s verdünnt.

25 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß im zweiten Schritt die Menge der Reaktanden so gewählt wird, daß die Säurezahl des Alkydharzes B maximal 3 mg/g beträgt.

30 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Verhältnis der Masse des Alkydharzes A zur Masse des Alkydharzes B 70 : 30 kg/kg bis 95 : 5 kg/kg beträgt.

03/038 VAT

9. Verwendung von Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1 zur Herstellung von
5 wasserverdünnbare Lacke oder Lasuren.

10. Verwendung von Alkydharzemulsionen nach Anspruch 1 als Bindemittel zur
Beschichtung von Substraten ausgewählt aus Textilien, mineralischen Materialien, Metallen und
Holz.

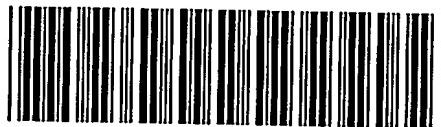
10

Zusammenfassung

5 Alkydharzemulsionen für Decklacke

Alkydharzemulsionen für Decklacke enthaltend ein nicht wasserlösliches Alkydharz A und ein als Emulgierharz verwendetes wasserlösliches Alkydharzes B, das ein Veresterungsprodukt ist aus einem Alkydharz Ba, das mit dem zu emulgierenden Alkydharz A mindestens in einem
10 Massenverhältnis-Bereich von Ba zu A von 2 : 98 bis 50 : 50 homogen mischbar ist, und einem Addukt Bb aus einem C₁-C₄- Alkoxypropylenglykol Bba und einem cycloaliphatischen Dicarbonsäureanhydrid Bbb in einem Stoffmengenverhältnis von Bba zu Bbb von 0,95 : 1,05 mol/mol bis 1,05 : 0,95 mol/mol, Verfahren zu ihrer Herstellung, und ihre Anwendung zur
15 Beschichtung von Substraten ausgewählt aus Textilien, mineralischen Materialien, Metallen und Holz.

PCT/EP2004/004115



This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox